

(12) NACH DEM VERTÜGLICHEN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/065390 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

H01G

(DE). SCHOLZ, Thomas [DE/DE]; Stuttgarter Ring 81,
89522 Heidenheim (DE). WEBER, Christoph [DE/DE];
Sonnenrainweg 20, 89522 Heidenheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE03/00196

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Januar 2003 (24.01.2003)

(74) Anwalt: EPPING, HERMANN & FISCHER; Ridler-
strasse 55, 80339 München (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:

102 03 143.6 28. Januar 2002 (28.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): EPCOS AG [DE/DE]; St.-Martin-Str. 53, 81669
München (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

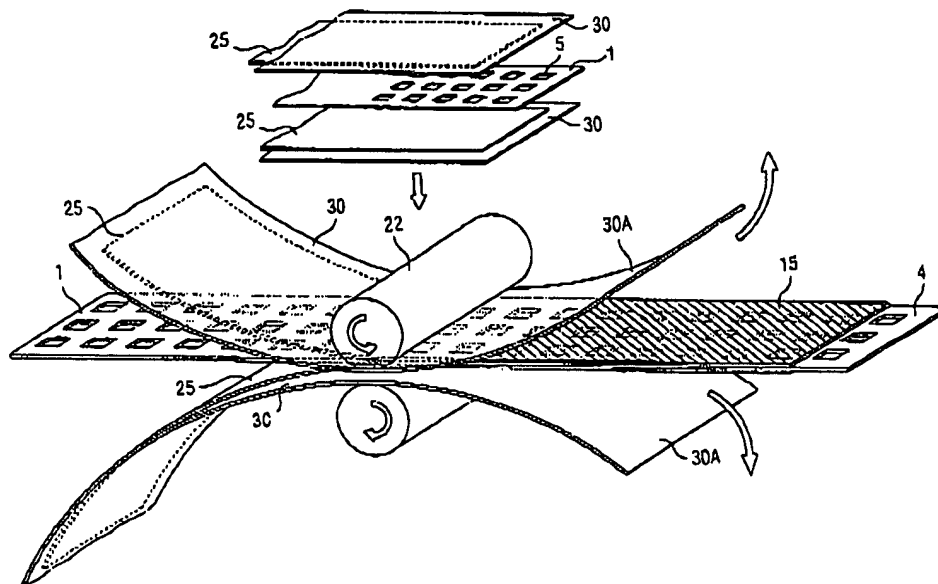
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Aumelder (nur für US): MICHEL, Hartmut
[DE/DE]; Am Hahnenschnabel 13/1, 89520 Heidenheim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTRODES, THE PRODUCTION THEREOF AND CONDENSERS CONTAINING SAID ELECTRODES

(54) Bezeichnung: ELEKTRODEN, DEREN HERSTELLUNG UND KONDENSATOREN MIT DEN ELEKTRODEN



(57) Abstract: The invention relates to an electrode with an increased operating-stability, whereby a flat shaped electrically-conductive current collector (1) is provided with openings (5). An electrically-conductive intermediate layer is disposed on the current collector. A first electrode layer (15) is arranged on the intermediate layer on at least one main surface of said current collector, which is connected securely and in a positive fit to the current collector, so that a tight interlocking between the current collector and the electrode layer is achieved in the openings.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/065390 A2

P2002,0080

1

Beschreibung

Elektroden, deren Herstellung und Kondensatoren mit den Elektroden

5

Die Elektroden einiger elektrischer Bauelemente, beispielsweise Pseudokondensatoren und elektrochemischer Doppelschichtkondensatoren, weisen als Elektrodenmaterial aktivierten Kohlenstoff, Metalloxide wie beispielsweise Ruthenium-,
10 Nickel- und Manganoxide oder leitfähige Polymere wie z. B. Polythiophene, Polyaniline oder Polypyrrole auf. Dabei wird das Elektrodenmaterial häufig in Pulverform auf elektrisch gut leitende Stromkollektoren aufgebracht bzw. auf diesen durch chemische oder elektrochemische Abscheidungsprozesse
15 erzeugt. Die elektrisch leitenden Stromkollektoren liegen häufig in Form von dünnen Metallfolien, beispielsweise Aluminiumfolien, vor. Im Falle von Aluminiumfolien wird das den elektrischen Widerstand erhöhende Aluminiumoxid auf der Oberfläche der Folie z. B. durch Ätzen entfernt, so daß anschließend die elektrisch leitende Zwischenschicht und danach das
20 Elektrodenmaterial aufgebracht werden können. Häufig wird die Oberfläche der Aluminiumfolie durch die Erzeugung einer Oberflächentopographie, beispielsweise durch Ätzen, erhöht. Dies erhöht die Oberfläche der Elektroden und führt somit auch zu
25 Kondensatoren von höherer Kapazität.

Zur Verbesserung der Kontaktierung zwischen dem Stromkollektor und dem Elektrodenmaterial wird auf dem Stromkollektor häufig eine elektrisch leitende Zwischenschicht, beispielsweise
30 weise graphitischer Kohlenstoff, aufgebracht. Teilweise können die Partikel der Zwischenschicht auch dem Elektrodenmaterial beigemischt sein.

Vor allem bei elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren
35 für Hochleistungsanwendungen werden die Stromkollektoren und die darauf befindlichen Elektrodenmaterialien möglichst dünn ausgeführt, um eine große Fläche von parallel geschalteten

P2002,0080

2

Elektroden in ein vorgegebenes Kondensatorvolumen einbringen zu können. Hierdurch sinkt der volumenbezogene Kontaktierungswiderstand zwischen dem Stromkollektor und der Elektroden-schicht, was zu leistungsfähigeren Kondensatoren führt.

5

Bei Belastung durch den elektrischen Betrieb oder Temperaturwechsel verschlechtert sich der Kontakt zwischen der Elektrodenbeschichtung auf dem Elektrodenmaterial und dem Stromkollektor. Dies führt zum Anstieg des Serienwiderstands der Kondensatoren und damit zu höheren ohmschen Verlusten beim Betrieb dieser Kondensatoren. Ursache für den Anstieg des Serienwiderstandes sind Korrosionseffekte auf der Oberfläche des Stromkollektors und ein Ablösen der elektrisch leitenden Zwischenschicht von der Oberfläche des Stromkollektors.

15

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Elektrode zur Verfügung zu stellen, die keinen Anstieg des Serienwiderstandes während des Betriebs des elektrischen Bauteils aufweist.

20

Diese Aufgabe wird mit einer Elektrode nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Elektrode sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

25

Eine erfindungsgemäße Elektrode besitzt einen flächig ausgeformten, elektrisch leitenden Stromkollektor, der Durchbrechungen aufweist. Jede Durchbrechung führt dabei jeweils durch die zwei sich gegenüberliegenden Hauptoberflächen des Stromkollektors und stellt somit ein durchgehendes Loch im Stromkollektor dar. Auf zumindest einer Hauptoberfläche des Stromkollektors und in dessen Durchbrechungen ist formschlüssig mit dem Stromkollektor eine erste Elektrodenschicht angeordnet und mit dem Stromkollektor fest verbunden. Die Elektrodenschicht kann dabei die Durchbrechungen überdecken und in diesen angeordnet sein, wobei auch die Ränder der Durchbrechungen zwischen den sich gegenüberliegenden Hauptoberflä-

35

P2002,0080

3

chen von der Elektroden-schicht bedeckt sein können. Weiterhin ist eine elektrisch leitende, korrosionsbeständige Zwischen-schicht, die zwischen dem Stromkollektor und der Elektroden-schicht formschlüssig angeordnet ist, vorhanden, wobei die

5 Zwischenschicht Materialien umfaßt, die ausgewählt sind aus: Edelmetallen, graphitischem Kohlenstoff, Metallnitriden und Metallcarbiden.

Die elektrisch leitende, korrosionsbeständige Zwischen-

10 schicht, die zwischen dem Stromkollektor und den Elektroden-schichten formschlüssig angeordnet ist, dient zur Verbesserung der Kontaktierung zwischen dem Stromkollektor und der ersten sowie der eventuell vorhandenen zweiten Elektroden-schicht. Diese Zwischenschicht befindet sich dann auf dem

15 Stromkollektor und in dessen Durchbrechungen, wobei auf der Zwischenschicht dann die Elektroden-schichten angeordnet sind.

Weiterhin ist es möglich, daß die Zwischenschicht durchgehend auf dem Stromkollektor angeordnet ist, also die Hauptoberflä-

20 chen des Stromkollektor komplett bedeckt. In diesem Falle ist eine besonders gute Kontaktierung zwischen Stromkollektor und den Elektroden-schichten möglich.

Aufgrund der Durchbrechungen im Stromkollektor und der Form-

25 schlüssigkeit kann die erste Elektroden-schicht gut haftend auf dem Stromkollektor angebracht werden. Die Durchbrechungen führen dabei zu einer besonders engen "Verzahnung" zwischen dem Stromkollektor und der auf ihm befindlichen Elektroden-schicht. Aufgrund dieses engen Kontakts zwischen dem Strom-

30 kollektor und der ersten Elektroden-schicht weisen erfindungs-gemäße Elektroden eine besondere Stabilität während des elektrischen Betriebs, beispielsweise in Kondensatoren auf. Bei erfindungsgemäßen Elektroden treten die oben genannten Korrosionseffekte und das Ablösen der Zwischenschicht von der

35 Oberfläche des Stromkollektors nicht in dem Maße auf wie bei herkömmlichen Elektroden.

P2002,0080

4

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Elektrode wird eine zweite Elektrodenschicht auf der anderen Hauptoberfläche des Stromkollektors angeordnet. Bei dieser vorteilhaften Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Elektrode können sich die erste und zweite Elektrodenschicht, die auf den beiden sich gegenüberliegenden Hauptoberflächen des Stromkollektors angeordnet sind, in den Durchbrechungen des Stromkollektors verbinden, so daß eine besonders gute Haftung der Elektrodenschichten auf dem Stromkollektor resultiert. Deshalb kann bei dieser Variante der erfindungsgemäßen Elektrode ein Ablösen der beiden Elektrodenschichten und damit die oben erwähnten Korrosionseffekte beim elektrischen Betrieb besonders gut verhindert werden. Dabei ist es möglich, daß die erste und zweite Elektrodenschicht aus dem gleichen Material ausgebildet sein können.

Bei der Serienschaltung von Elektroden, beispielsweise der Kondensatoren in einer Kondensatorbatterie kann es vorteilhaft sein, eine erste und eine zweite Elektrodenschicht einzusetzen, die aus unterschiedlichen Materialien ausgebildet sind. Dadurch wird es besonders vorteilhaft möglich, in einer Kondensatorbatterie einzelne Kondensatoren zu erzeugen, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektrodenschichten unterschiedliche elektrische Eigenschaften aufweisen.

Der Stromkollektor kann eine gestanzte und gestreckte Aluminiumfolie umfassen. Dabei ist es möglich, daß die Durchbrechungen z. B. in Form von Löchern oder Schlitten in den Stromkollektor gestanzt werden und dieser dann durch Streckziehen gestreckt wird. Das Streckziehen erhöht dabei vorteilhafterweise auch die flächige Ausdehnung des Stromkollektors. Besteht der Stromkollektor aus einer Metallfolie, so können die Durchbrechungen bei einem erfindungsgemäßen Stromkollektor zwischen 25 bis 70 Prozent Flächenanteil der Projektionsfläche der Metallfolie ausmachen.

P2002,0080

5

Weiterhin ist es möglich, daß der Stromkollektor ein Netz aus Metalldrähten umfaßt, das z. B. aus Aluminium-, Nickel- oder rostfreien Edelstahldrähten gewoben wird. In diesem Falle sind die Maschen im Netz die Durchbrechungen. Die Durchbrechungen vergrößern gleichzeitig die Kontaktfläche zwischen Kollektor und Elektrodenschicht, so daß besonders vorteilhafte leistungsfähige Kondensatoren mit niedrigen Serienwiderstandswerten resultieren. Die enge Kontaktierung zwischen dem Stromkollektor und der eventuell vorhandenen Zwischenschicht und den Elektrodenschichten, vor allem in den Durchbrechungen, erhöht gleichzeitig die Langzeitstabilität der Elektroden.

Als Stromkollektoren mit Durchbrechungen lassen sich auch Schaummetalle einsetzen. Diese Metalle wurden durch Gasentwicklung in der Schmelze aufgeschäumt und porös gemacht. Die Gase bilden im Metall Blasen, die nach dessen Auskühlen und Aushärten Hohlräume im Metallschaum bilden. Die Wände dieser Hohlräume weisen im Vergleich zu den Bereichen des Schaummetalls, in denen keine Hohlräume vorhanden sind, nur sehr geringe Wandstärken auf. Durch selektives Ätzen dieser Bereiche des Schaummetalls, z. B. mit Säuren oder Basen, lassen sich die Hohlräume beidseitig öffnen, so daß durchgehende Öffnungen, die Durchbrechungen, erzeugt werden können. Als Metall läßt sich beispielsweise Aluminium und/oder Nickel einsetzen.

Die Zwischenschicht kann Edelmetalle wie Gold und Silber aber auch anorganische korrosionsbeständige Materialien z.B. Kohlenstoff beispielsweise in Form von Graphit, sowie Metallnitride und -carbide, beispielsweise TiN, TiC, Wolframnitride, und Wolframcarbide umfassen. Weiterhin können elektrisch leitfähige Polymere verwendet werden. Möglich ist es auch, das als Zwischenschicht verwendete Material dem eigentlichen Elektrodenmaterial beizumischen, so daß eine besonders gute Kontaktierung möglich wird.

P2002,0080

6

Die erste und/oder zweite Elektrodenschicht kann leitfähige Polymere, beispielsweise Polythiophene, Polyaniline oder Polypyrrole oder auch aktivierten Kohlenstoff umfassen. Diese Materialien erlauben eine enge Verzahnung zwischen dem Strom-

5 kollektor und den Elektrodenschichten, so daß dabei keine Zwischenschicht zur Verbesserung der Kontaktierung erforderlich ist. Weiterhin ist es möglich, daß die erste und/oder zweite Elektrodenschicht Metalloxide, beispielsweise die bereits genannten Ruthenium-, Nickel- oder Manganoxide umfaßt.

10

Weiterhin ist ein elektrochemischer Doppelschichtkondensator Gegenstand der Erfindung. Er umfasst die erfindungsgemäßen Elektroden, die einander gegenüber stehen, wobei zwischen den Elektroden ein poröser Separator angeordnet ist. Der Separator

15 tor und die Elektroden sind mit einem Elektrolyten imprägniert. Als Elektrodenmaterial verwendet man hierbei bevorzugt Kohlenstoff, beispielsweise in Form von Aktivkohlenstoff oder Graphit.

20 Vorteilhaft sind erfindungsgemäße Elektroden auch in Hybridkondensatoren, wobei in diesem Fall eine erste erfindungsgemäße Elektrode Kohlenstoff umfaßt und einer zweiten erfindungsgemäßen Elektrode gegenübersteht, die Metalloxide und/oder elektrisch leitfähige Polymere umfaßt. Zwischen den

25 Elektroden ist wieder ein poröser Separator angeordnet, wobei die Elektroden und der Separator mit einem Elektrolyten imprägniert sind. Erfindungsgemäße Elektroden lassen sich auch in Pseukondensatoren verwenden, die zwei Elektroden aufweisen, die entweder nur elektrisch leitfähige Polymere oder Metalloxide umfassen

30

Als Separatoren können vorteilhafterweise poröse Polymerfilme, Vliese, Filze oder Gewebe aus Polymeren oder Fiberglas oder auch Papiere verwendet werden.

35

Aufgrund der erfindungsgemäßen Elektroden weisen sowohl die elektrochemischen Doppelschicht-Kondensatoren als auch die

P2002,0080

7

Pseudokondensatoren einen verbesserten dauerhaften Serienwiderstand während des Betriebs auf.

Ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Elektrode besteht in seiner allgemeinsten Ausformung aus zwei Verfahrensschritten. In einem Verfahrensschritt A) wird ein flächig ausgeformter Stromkollektor, der Durchbrechungen aufweist, erzeugt. In einem daran anschließenden Verfahrensschritt B1) wird danach eine elektrisch leitende, korrosionsbeständige Zwischenschicht, die Materialien umfaßt, die ausgewählt sind aus:

- Edelmetallen, graphitischem Kohlenstoff, Metallnitriden und Metallcarbide auf dem Stromkollektor erzeugt. Anschließend wird in einem Verfahrensschritt B) auf zumindest einer Hauptoberfläche des Stromkollektors eine Elektrodenschicht so erzeugt, daß sie formschlüssig und fest mit dem Stromkollektor verbunden ist.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im Verfahrensschritt B) die Elektrodenschicht auch auf beiden Hauptoberflächen des Stromkollektors erzeugt werden.

Zur Herstellung des Stromkollektors im Verfahrensschritt A) ist es möglich, daß durchgehende Löcher beispielsweise in eine Metallfolie gestanzt werden und weiterhin die Metallfolie durch Streckziehen behandelt wird. Beim Streckziehen fließt die Metallfolie vorwiegend aus ihrer Dicke, wobei sich die Oberfläche der Metallfolie gegenüber dem Zustand vor dem Streckziehen vergrößert. Das Verfahren des Streckziehens ist einem Fachmann geläufig und wird in der Regel dadurch ausgeführt, daß die Metallfolie in ein Spannwerkzeug gelegt und dann gespannt wird. Während der starken Streckbeanspruchung beginnt die Metallfolie unter Verringerung ihrer Dicke zu fließen. Weiterhin ist es möglich, die Metallfolie zu schlitzen und anschließend dem Streckziehen auszusetzen, so daß die durchgehenden Löcher (Durchbrechungen) erst während des

P2002,0080

8

Streckziehens gebildet werden. In der Regel beträgt die Dicke der gestreckten Metallfolie zwischen 20 und 100 Mikrometer, wobei etwa 25 bis 70 Prozent des Flächenanteils der ursprünglichen unbehandelten Metallfolie durch die Erzeugung der
5 Durchbrechungen entfernt wurden, so daß die durchgehenden Löcher gebildet wurden.

Die durchgehenden Löcher in der Metallfolie können auch mittels kontaktloser Verfahren gebildet werden, z.B. dadurch,
10 daß ein Laser die Löcher in die Metallfolie brennt. Anschließend kann dann mittels des oben beschriebenen Streckziehens die Oberfläche der Metallfolie vergrößert werden.

Weiterhin ist es möglich, den Stromkollektor durch Weben von
15 Metalldrähten zu einem Metallnetz herzustellen. Dabei werden die durchgehenden Löcher von den Zwischenräumen des Metallnetzes gebildet. Vorteilhafterweise werden Aluminium-, Nickel- oder rostfreie Edelstahldrähte eingesetzt.

20 Wird als Metallfolie für den Stromkollektor eine Aluminiumfolie verwendet, so ist es vorteilhaft, vor den Verfahrensschritten B1) und B) in einem separaten Verfahrensschritt A1) Oberflächenschichten der Folie zur Verbesserung der Leitfähigkeit des Stromkollektors zu entfernen. Im Falle von Aluminiumfolie liegt häufig eine schlecht leitende Aluminiumoxyd-
25 oberflächenschicht vor, die abgebeizt werden kann. Dies kann entweder durch chemische, galvanische Verfahrensschritte oder durch Plasmaätzen erfolgen, die alle einem Fachmann geläufig sind.

30 Im Verfahrensschritt B1) kann die elektrisch leitende Zwischenschicht, beispielsweise in Form einer Metallschicht, mittels eines galvanischen Verfahrens oder durch Chemical Vapour Deposition (CVD) oder Physical Vapour Deposition (PVD)
35 Verfahren erzeugt werden. Bei der Chemical Vapour Deposition werden häufig Metalle oder Kohlenstoff aus der Gasphase abgeschieden. Die Physical Vapour Deposition erfolgt in der Regel

P2002,0080

9

durch ein Aufbringen von ionisierten Teilchen in einem elektrischen Feld. Weiterhin ist es möglich, im Verfahrensschritt B1) eine Kohlenstoffschicht, z. B. aus graphitischem Kohlenstoff als elektrisch leitende Zwischenschicht, durch Tauchbeschichtung in einem Kohlenstoffbad zu erzeugen. Dazu wird der Stromkollektor in ein Tauchbad eingebracht, das graphitischen Kohlenstoff mit wäßrigen oder organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen enthält, die dann verdampft werden können. Wird die Zwischenschicht in Form einer Metallschicht ausgeführt, so ist es vorteilhaft, besonders korrosionshemmende Metalle, beispielsweise Edelmetalle wie Gold, Silber, zu verwenden.

Im Verfahrensschritt B) kann dann anschließend die Elektroden-schicht durch Aufrakeln einer flüssigen oder viskosen Phase, die ein Elektrodenmaterial enthält, erzeugt werden. Weiterhin ist es möglich, zuerst die flüssige oder viskose Phase, die das Elektrodenmaterial enthält, auf eine Trägerfolie, beispielsweise eine Polytetrafluorethylenfolie aufzubringen und dann zu trocknen. Anschließend kann dann das Elektrodenmaterial von der Trägerfolie auf dem Stromkollektor übertragen werden, so daß die Elektrodenschicht gebildet wird. So ist es beispielsweise möglich, daß das auf der Trägerfolie befindliche Elektrodenmaterial durch Auflaminieren auf den Stromkollektor übertragen wird. Während dieses Laminationsprozesses verbindet sich die aufzubringende Elektrodenschicht besonders eng und formschlüssig mit dem Stromkollektor sowie dessen Durchbrechungen. Werden auf beiden Hauptoberflächen des Stromkollektors Elektrodenschichten erzeugt, so können sich diese, wie bereits erwähnt, in den Durchbrechungen miteinander verbinden, so daß der Stromkollektor besonders gut haftend umschlossen wird. Während des Aufbringens der Elektrodenschicht schmilzt die Trägerfolie nicht. Vielmehr kann sie nach dem Übertrag der Elektrodenschicht auf den Stromkollektor abgezogen werden. Vorteilhafterweise kann das Elektrodenmaterial mit einem Binder vermischt auf die Trägerfolie aufgebracht werden. In diesem Fall erfolgt der Übertrag des

P2002,0080

10

Elektrodenmaterials auf den Stromkollektor durch Aufschmelzen des Binders. Als Binder läßt sich beispielsweise Polypropylenpulver einsetzen.

- 5 Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und von Figuren näher erläutert werden.

Die Figuren 1 und 2 zeigen die Herstellung des Stromkollektors mit den Durchbrechungen im Verfahrensschritt A).

10

Figur 3 zeigt das Aufbringen der Elektrodenmasse mittels Reverse Roller Coating im Verfahrensschritt B).

- 15 Figur 4 zeigt das Aufbringen der Elektrodenmasse mittels Auflaminieren mit Hilfe einer Trägerfolie.

Figur 5 zeigt eine fertige Elektrode mit einem vergrößerten Ausschnitt der Schnittkante.

20

In Figur 1 ist zu sehen, wie im Verfahrensschritt A) in dem Stromkollektor 1, der hier als Metallfolie dargestellt ist, Durchbrechungen erzeugt werden. Diese können mittels eines Stanzwerkzeuges 2 in Form von durchgehenden Löchern 5A in der Metallfolie erzeugt werden oder es können Durchbrechungen in Form von Schlitten 5B erzeugt werden. Aus Platzgründen sind die beiden alternativen Ausformungen der Durchbrechungen in einem Bild gezeigt.

25

- 30 In Figur 2 ist gezeigt, wie im Verfahrensschritt A) der Stromkollektor 1 in Form einer Metallfolie nach dem Erzeugen der Durchbrechungen 5 mittels Streckziehens gestreckt wird. Dazu kann der Stromkollektor in eine Streckziehpresse 3 eingespannt werden, die beispielsweise aus Zangen 3A und einem Strecktisch 3B besteht. Durch Auseinanderziehen der Zangen kann dann der gestreckte Stromkollektor erhalten werden, wobei es auch möglich ist, daß die Schlitz 5B mit Hilfe des

35

P2002,0080

11

Streckziehens erweitert werden. Gleichzeitig erhöht das Streckziehen auch vorteilhafterweise die Oberfläche des Stromkollektors. Die Pfeile zeigen schematisch die Richtung des Streckziehens an.

5

In Figur 3 ist der Verfahrensschritt B) des erfindungsgemäßen Verfahrens gezeigt, bei dem mittels Reverse Roller Coating die Elektrodenmasse 25, die in einer flüssigen oder viskosen Phase vorhanden sein kann, auf den Stromkollektor 1 übertragen wird. Beim Reverse Roller Coating wird das Elektrodenmaterial 25, mit Hilfe einer Klinge 21 auf der Rolle 20A ver-
gleichmäßig und auf die Rolle 20B übertragen. Diese Rolle überträgt dann das Elektrodenmaterial gleichmäßig auf den Stromkollektor 1. Möglich ist auch ein Übertrag des Elektrodenmaterials auf den Stromkollektor mittels Rakelverfahren. Dabei ist es möglich, daß nur eine Hauptoberfläche des Stromkollektors oder, wie in dem Bild gezeigt, beide Hauptoberflächen mit dem Elektrodenmaterial bedeckt werden.

20 In Figur 4 ist gezeigt, wie die Elektrodenschicht 15 mittels eines alternativen Verfahrens, dem Laminieren, mit Hilfe einer Trägerfolie 30 auf dem Stromkollektor 1 erzeugt werden kann. Dazu wird das Elektrodenmaterial 25 zuerst auf die Trägerfolie 30 aufgebracht und danach getrocknet. Danach wird
25 die Trägerfolie so mit dem Stromkollektor in Kontakt gebracht, daß das darauf befindliche Elektrodenmaterial 25 direkt den Stromkollektor kontaktiert. Danach kann das Elektrodenmaterial von der Trägerfolie 30 auf den Stromkollektor dadurch übertragen werden, daß heiße Laminierrollen 22 über der
30 Trägerfolie abgerollt werden, so daß sich das Elektrodenmaterial eng mit dem Stromkollektor verbindet. Dabei sorgen die Durchbrechungen 5 im Stromkollektor für eine besonders innige und formschlüssige Aufbringung des Elektrodenmaterials. Werden, wie in Figur 4 gezeigt, auf beiden Hauptoberflächen des
35 Stromkollektors Elektrodenschichten erzeugt, so können sich diese in den Durchbrechungen 5 des Stromkollektors direkt berühren und diesen besonders eng und formschlüssig umschlie-

P2002,0080

12

ßen. Nach dem Laminieren kann die nun abgelöste Trägerfolie 30A abgezogen werden. Zur Kontaktierung der Elektroden ist es möglich, einen Bereich 4 des Stromkollektors von dem Elektrodenmaterial freizulassen, so daß mittels dieses Kontaktierungs-
5 bereichs 4 später im fertigen elektrischen Bauelement elektrische Anschlüsse angeschlossen werden können.

In Figur 5 ist eine fertige Elektrode mit Durchbrechungen 5 und der Elektrodenschicht 15 zu sehen. Ein vergrößerter Ausschnitt von einer Schnittkante 6 zeigt, daß auf der Schnitt-
10 kante nach wie vor Teile des Stromkollektors zu sehen sind, die nicht von der Elektrodenschicht bedeckt sind. Ist der Stromkollektor ein Netz aus Metalldrähten, so ist es beispielsweise möglich, daß einzelne Drähte 1A aus der Elektro-
15 denschicht hervorstehen oder daß darüber hinaus sowohl im Falle von Stromkollektoren als Netzen, Metallfolien oder Metallschäumen Bereiche 1B nicht von der Elektrodenschicht 15 bedeckt werden. Diese Bereiche können zur späteren Kontaktierung eines elektrischen Anschlusses verwendet werden.

20

In einem Ausführungsbeispiel wird ein Aluminiumstreckmetall mit Durchbrechungen, das 30 bis 50 Mikrometer Dicke aufweist, zunächst mit einem Wasserstoffplasma behandelt, so daß stö-
rendes Oberflächenoxid entfernt werden kann (Verfahrensschritt
25 A1). Auf diesen Stromkollektor kann dann in einem anschließenden Sputterprozeß (Verfahrensschritt B1) beispielsweise beidseitig eine Kupferschicht oder Kohlenstoffschicht als Zwischenschicht aufgebracht werden. Möglich ist es auch, im
Verfahrensschritt A) den Stromkollektor in Form eines Alumi-
30 niumstreckmetalls in eine das Oberflächenoxid ätzende Lösung zu tauchen und in demselben Bad oder einem sich direkt daran anschließenden Bad eine Zwischenschicht aus Kohlenstoff, beispielsweise graphitischem Kohlenstoff, aufzubringen. Sowohl
die Kupferschicht als auch die Kohlenstoffschicht als Zwi-
35 schenschichten sind elektrisch gut leitend und werden durch Sauerstoff bei weiteren Prozeßschritten nicht angegriffen, so daß sie korrosionsbeständig sind. Im Verfahrensschritt B)

P2002,0080

13

wird zunächst das Elektrodenmaterial in Form von aktiviertem Kohlenstoffpulver als eine ca. 70 Mikrometer dicke Schicht zusammen mit einem Binder, beispielsweise Polypropylenpulver, Polytetrafluorethylen oder Polyvinylidendifluorid und einem Lösungsmittel, beispielsweise Aceton, Heptan, Tetrahydrofuran oder Wasser, auf eine Polytetrafluorethylenfolie als Trägerfolie aufgerakelt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden dann diese vorbereiteten Schichten beidseitig auf den Stromkollektor aufgewalzt (laminiert). Die Laminierwalzen sind auf ca. 170° C aufgeheizt. Dadurch schmilzt der Binder, so daß das Elektrodenmaterial 25 unter Bildung der Elektroden-schicht 15 auf den Stromkollektor 1 übertragen wird und eine homogene Beschichtung des Kollektors erzeugt wird. In diesem Fall ist das eigentliche Elektrodenmaterial, das aktivierte Kohlenstoffpulver, in eine Matrix aus Binder (Polypropylen) eingelagert, so daß die Elektroden-schicht gebildet wird.

Die erfindungsgemäßen Elektroden bzw. das Verfahren zu deren Herstellung beschränkt sich nicht auf das hier dargestellte Ausführungsbeispiel. Variationen sind vor allem bezüglich der verwendeten Elektrodenmaterialien, der Materialien für die Stromkollektorfolie und der Ausformungen der Durchbrechungen in der Stromkollektorfolie möglich.

25

P2002,0080

14

Patentansprüche

1. Elektrode

- 5 - mit einem flächig ausgeformten, elektrisch leitenden, Durchbrechungen (5) aufweisenden Stromkollektor (1),
- mit einer ersten Elektrodenschicht (15), die auf einer Hauptoberfläche des Stromkollektors und in dessen Durchbrechungen formschlüssig mit dem Stromkollektor angeordnet
- 10 und mit diesem fest verbunden ist,
- mit einer elektrisch leitenden, korrosionsbeständigen Zwischenschicht (10), die zwischen dem Stromkollektor und der Elektrodenschicht formschlüssig angeordnet ist, wobei die Zwischenschicht Materialien umfaßt, die ausgewählt sind
- 15 aus:
- Edelmetallen, graphitischem Kohlenstoff, Metallnitriden und Metallecarbiden.

2. Elektrode nach dem vorhergehenden Anspruch,

- 20 - bei der eine zweite Elektrodenschicht auf der anderen Hauptoberfläche des Stromkollektors angeordnet ist.

3. Elektrode nach dem vorhergehenden Anspruch,

- bei der die erste und zweite Elektrodenschicht aus dem
- 25 gleichen Material ausgebildet sind.

4. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche,

- bei der die Zwischenschicht durchgehend auf dem Stromkollektor angeordnet ist.

30

5. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche,

- bei der der Stromkollektor eine mit Durchbrechungen versehene und gestreckte Aluminiumfolie umfaßt.

35 6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

- bei der der Stromkollektor ein Netz aus Metalldrähten umfaßt.

P2002,0080

15

7. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
- bei der der Stromkollektor ein geätztes Schaummetall umfaßt.
- 5
8. Elektrode nach einem der vorherigen Ansprüche,
- bei der die erste und/oder zweite Elektrodenschicht leitfähige Polymere umfassen.
- 10
9. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
- mit einer ersten und/oder zweiten Elektrodenschicht, die aktivierten Kohlenstoff umfaßt.
- 15
10. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
- bei der die erste und/oder zweite Elektrodenschicht Metalloxide umfaßt.
11. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode mit den Verfahrensschritten:
- 20
- A) ein flächig ausgeformter Stromkollektor (1), der Durchbrechungen (5) aufweist, wird erzeugt,
B1) eine elektrisch leitende, korrosionsbeständige Zwischenschicht (10), die Materialien umfaßt, die ausgewählt sind aus:
- 25
- Edelmetallen, graphitischem Kohlenstoff, Metallnitriden und Metallcarbiden wird danach auf dem Stromkollektor erzeugt,
- B) danach wird auf zumindest einer Hauptoberfläche des Stromkollektors über der Zwischenschicht eine Elektrodenschicht (15) so erzeugt, daß sie formschlüssig und fest
- 30
- mit dem Stromkollektor verbunden ist.
12. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,
- bei dem im Verfahrensschritt B) die Elektrodenschicht auf
- 35
- beiden Hauptoberflächen des Stromkollektors erzeugt wird.

P2002,0080

16

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 12,

- bei dem im Verfahrensschritt A) der Stromkollektor durch Stanzen von Durchbrechungen in eine Metallfolie und Streckziehen dieser Folie hergestellt wird.

5

14. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch,

- bei dem als Metallfolie eine Aluminiumfolie verwendet wird,
- bei dem in einem Verfahrensschritt A1) Oberflächenschichten der Folie zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Folie vor den Verfahrensschritten B1) und/oder B) entfernt werden.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 12,

- bei dem im Verfahrensschritt A) der Stromkollektor durch Weben von Metalldrähten zu einem Metallnetz hergestellt wird.

15

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,

- bei dem im Verfahrensschritt B1) die elektrisch leitende Zwischenschicht in Form einer Metallschicht mittels eines galvanischen Verfahrens oder durch CVD- oder PVD-Verfahren erzeugt wird.

20

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,

- bei dem im Verfahrensschritt B1) eine Kohlenstoffschicht als elektrisch leitende Zwischenschicht durch Tauchbeschichtung des Stromkollektors (1) in einem Kohlenstoffbad erzeugt wird.

25

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,

- bei dem im Verfahrensschritt B) die Elektroden-schicht durch Aufrakeln einer flüssigen oder viskosen Phase, die das Elektrodenmaterial (25) enthält, erzeugt wird.

30

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,

35

P2002,0080

17

- bei dem im Verfahrensschritt B) zuerst die flüssige oder viskose Phase, die das Elektrodenmaterial (25) enthält, auf eine Trägerfolie (30) aufgebracht und getrocknet wird,
 - bei dem danach das Elektrodenmaterial (25) von der Trägerfolie (30) auf den Stromkollektor (1) übertragen wird, so daß die Elektrodenschicht über der Zwischenschicht gebildet wird.
20. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch,
- bei dem das Elektrodenmaterial mit einem Binder vermischt auf die Trägerfolie aufgebracht wird,
 - bei dem das Elektrodenmaterial durch Aufschmelzen des Binders von der Trägerfolie auf den Stromkollektor übertragen wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 20,
- bei dem als Elektrodenmaterial Aktivkohle, Metalloxide oder leitfähige Polymere verwendet werden.
22. Elektrochemischer Doppelschichtkondensator,
- mit Elektroden nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder 9, die Aktivkohlenstoff und/oder graphitischen Kohlenstoff umfassen,
 - bei dem zwischen den Elektroden ein poröser Separator angeordnet ist,
 - wobei die Elektroden und der Separator mit einem Elektrolyten imprägniert sind.
23. Hybridkondensator,
- mit einer ersten und einer zweiten Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die erste Elektrode Aktivkohlenstoff und/oder graphitischen Kohlenstoff und die zweite Elektrode elektrisch leitfähige Polymere und/oder Metalloxide umfaßt,
 - bei dem zwischen der ersten und zweiten Elektrode ein poröser Separator angeordnet ist,

P2002,0080

18

- wobei die Elektroden und der Separator mit einem Elektrolyten imprägniert sind.

24.Pseudokondensator,

- 5 - mit einer ersten und einer zweiten Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei beide Elektroden entweder Metalloxide oder leitfähige Polymere umfassen,
- bei dem zwischen der ersten und zweiten Elektrode ein poröser Separator angeordnet ist,
- 10 - wobei die Elektroden und der Separator mit einem Elektrolyten imprägniert sind.

P2002,0080

19

Zusammenfassung

Elektroden, deren Herstellung und Kondensatoren mit den Elektroden

5

Es wird eine Elektrode mit erhöhter Betriebs-Stabilität vorgeschlagen, bei der ein flächig ausgeformter elektrisch leitender Stromkollektor (1) vorgesehen ist, der Durchbrechungen (5) aufweist. Auf dem Stromkollektor ist eine elektrisch leitfähige Zwischenschicht aufgebracht. Auf zumindest einer Hauptoberfläche dieses Stromkollektors auf der Zwischenschicht ist eine erste Elektrodenschicht (15) angeordnet, die formschlüssig und fest mit dem Stromkollektor verbunden ist, so daß eine enge Verzahnung zwischen Stromkollektor und Elektrodenschicht in den Durchbrechungen erreicht wird.

10

15

Figur 4

P2002,0080

1/4

FIG 1

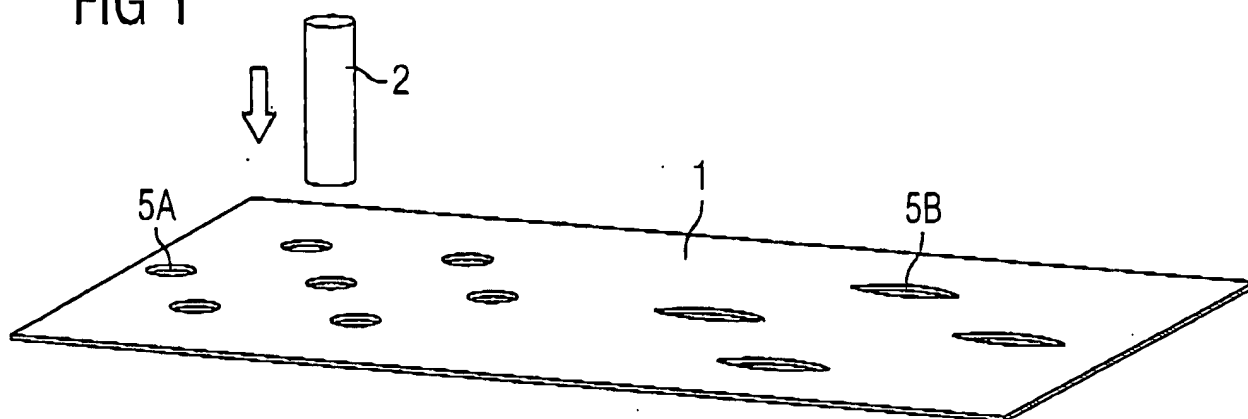
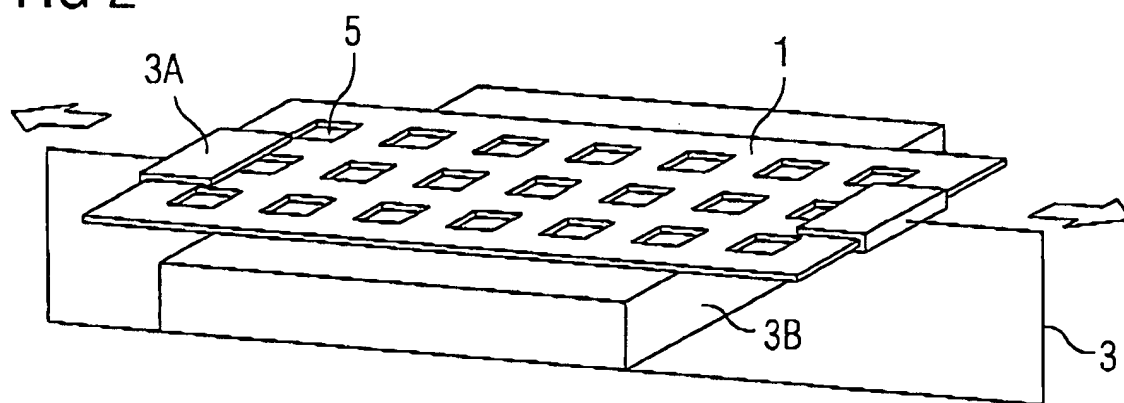
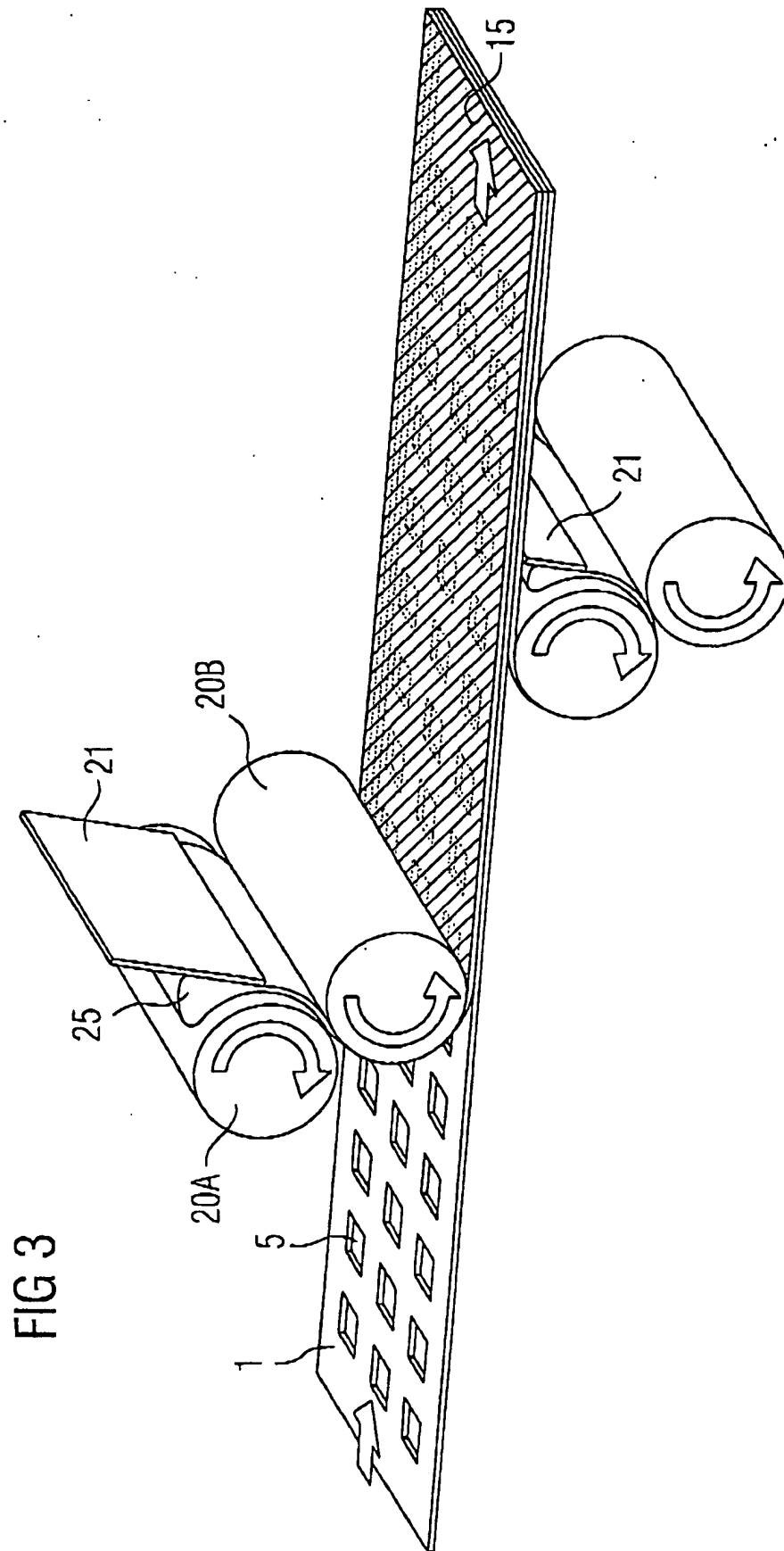


FIG 2



P2002,0080

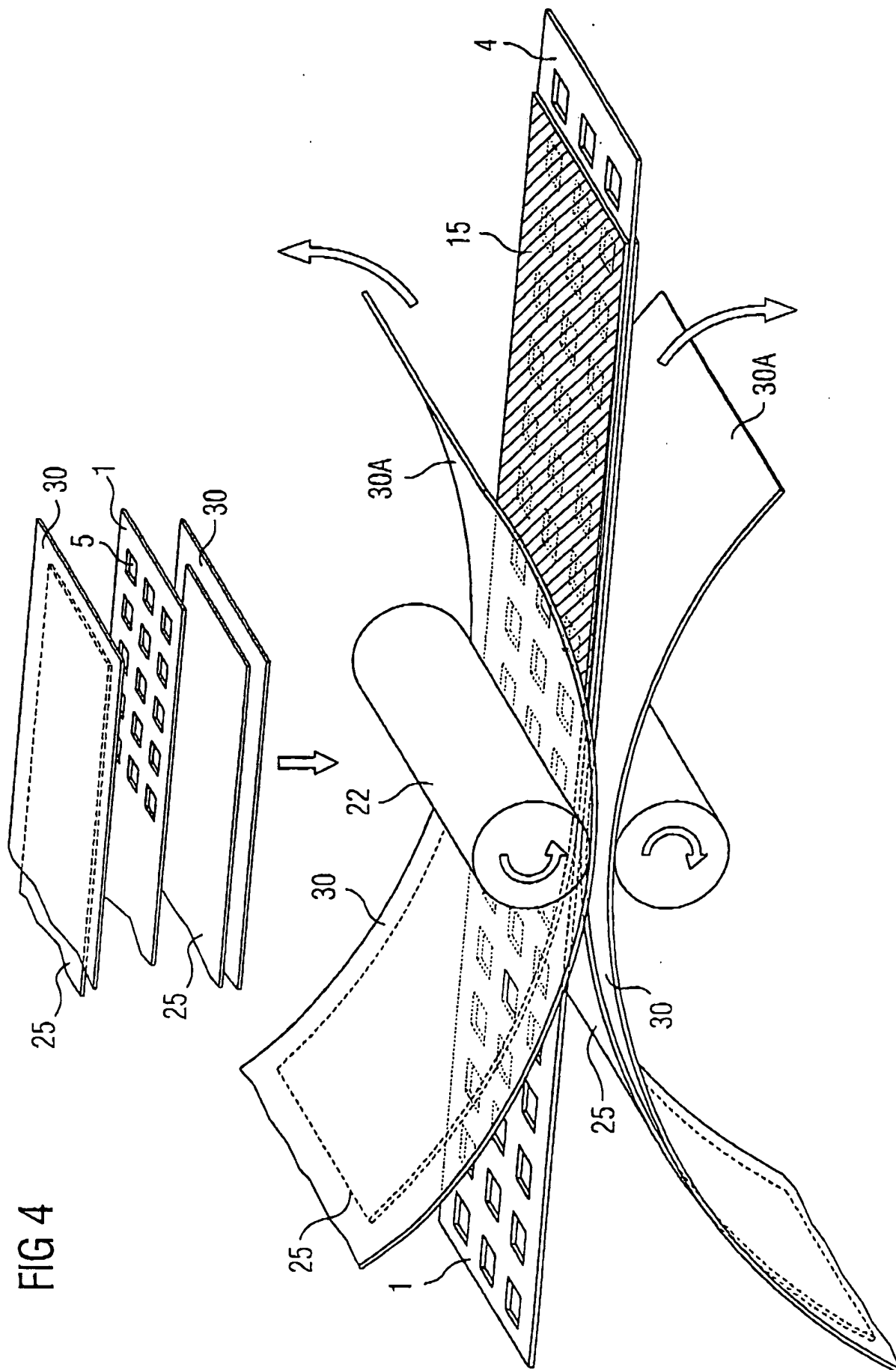
2/4



P2002,0080

3/4

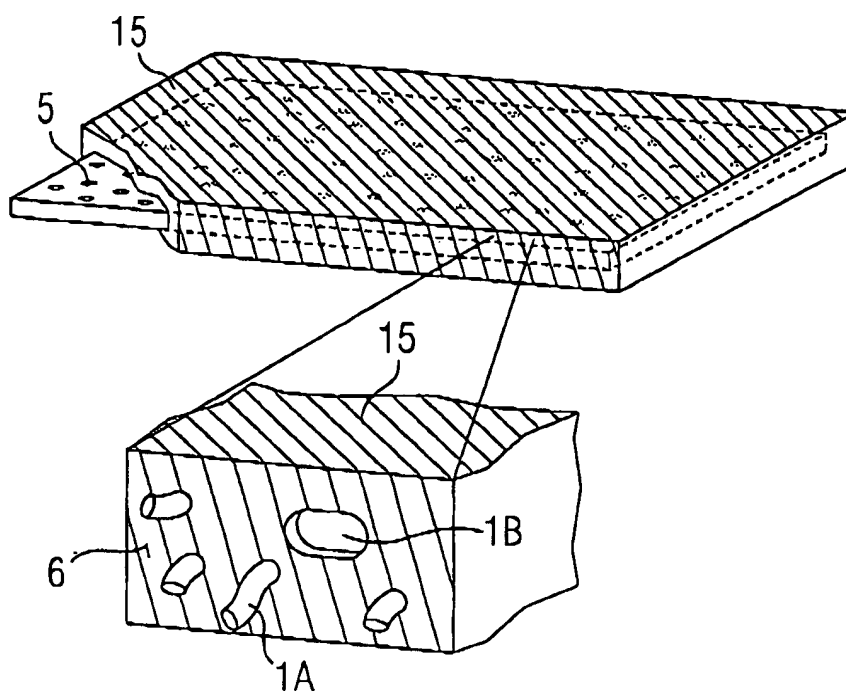
FIG 4



P2002,0080

4/4

FIG 5



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts P2002, 0080W0	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 03/00196	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/01/2003	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/01/2002
Anmelder EP COS AG		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der Sprache ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden. In der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00196

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01G4/005

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Modusprotokoll (Klassifikationssystem und Klassifikationsende)

IPK 7 H01G

Recherchierte aber nicht zum Modusprotokoll gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Dat. Anspruch Nr.
A	US 4 920 452 A (LACKEY DONALD V) 24. April 1990 (1990-04-24) das ganze Dokument	1-24
A	US 4 482 931 A (YIALIZIS ANGELO) 13. November 1984 (1984-11-13) das ganze Dokument	1-24

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöhnt)

C Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.O. 5618 Patentlaan 2
 NL - 2260 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax. (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Rechtsanwalt

Dessaux, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angebot zu Veröffentlichungen:  schon Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/03/00196

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4920452	A	24-04-1990	KEINE		

US 4482931	A	13-11-1984	BR	8203858 A	28-06-1983
			CA	1194948 A1	08-10-1985
			DE	3279490 D1	06-04-1989
			EP	0073555 A2	09-03-1983
			ES	8305526 A1	01-07-1983
			FI	822445 A ,B,	25-02-1983
			IN	158264 A1	11-10-1986
			JP	1633862 C	20-01-1992
			JP	2058763 B	10-12-1990
			JP	58066319 A	20-04-1983
			MX	158775 A	10-03-1989
